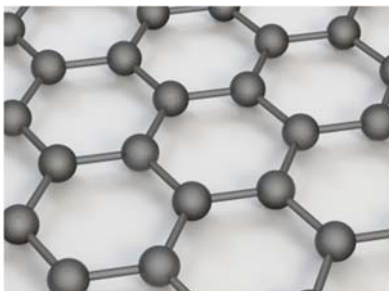


Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής



Δ.Γ. Παπαγεωργίου

- 1957 Alder και Wainwright: Μελέτη των αλληλεπιδράσεων **σκληρών σφαιρών**.
- 1964 Rahman: Προσομοίωση **υγρού Ar** χρησιμοποιώντας ρεαλιστικό δυναμικό.
- 1971 Rahman και Stillinger: Προσομοίωση **νερού σε υγρή μορφή**. Η προσομοίωση νερού αποτελεί μεγαλύτερη πρόκληση από το υγρό Ar, δεδομένου ότι εκτός από αλληλεπιδράσεις VdW, υπάρχουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και δεσμοί υδρογόνου.
- 1977 McCammon, Gelin, Karplus: Πρώτη προσομοίωση πρωτεΐνης, του **αναστολέα της βόειας παγκρεατικής θρυψίνης** (BPTI, 58 αμινοξέα).

Απόσπασμα από την πρώτη δημοσίευση προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής

Phase Transition for a Hard Sphere System

B. J. ALDER AND T. E. WAINWRIGHT
University of California Radiation Laboratory, Livermore, California
(Received August 12, 1957)

A CALCULATION of molecular dynamic motion has been designed principally to study the relaxations accompanying various nonequilibrium phenomena. The method consists of solving exactly (to the number of significant figures carried) the simultaneous classical equations of motion of several hundred particles by means of fast electronic computers. Some of the details as they relate to hard spheres and to particles having square well potentials of attraction have been described.^{1,2} The method has been used also to calculate

Η βασική ιδέα

Θεωρούμε ένα απομονωμένο σύστημα N ατόμων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Λόγω της αλληλεπίδρασης, σε κάθε άτομο ασκείται μια δύναμη:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}$$

Εξαιτίας της δύναμης το άτομο κινείται. Η κίνηση περιγράφεται από το δεύτερο νόμο του Νεύτωνα:

Εξισώσεις κίνησης

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2}$$

Σύστημα 3N διαφορικών εξισώσεων δεύτερης τάξης με άγνωστα τα $\vec{r}_i(t)$

Οι εξισώσεις κίνησης λύνονται αριθμητικά σε διακριτά χρονικά βήματα.

Αποτέλεσμα

Η τροχιά του συστήματος δηλαδή θέσεις και ταχύτητες των ατόμων σε κάθε χρονική στιγμή.

Οι φυσικές ιδιότητες

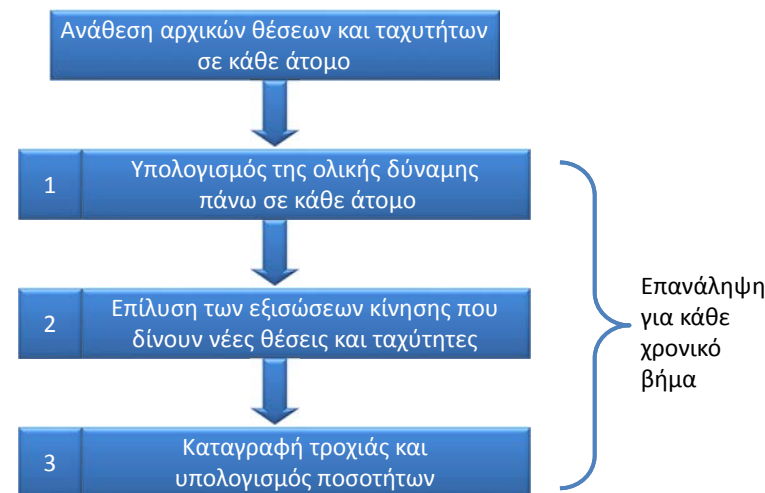
υπολογίζονται από την τροχιά του συστήματος. Πχ. Η θερμοκρασία υπολογίζεται ως η μέση τιμή στο χρόνο της κινητικής ενέργειας του συστήματος:

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \left[\frac{1}{N_\tau} \sum_{\tau=1}^{N_\tau} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right]$$

← Μέση κινητική ενέργεια

N_τ : Πλήθος χρονικών βημάτων

Τυπικός αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής



Σύνδεση μικροσκοπικών με μακροσκοπικές ιδιότητες



Σύντομη ανασκόπηση κλασικής μηχανικής

- Κάθε κλασικό σύστημα περιγράφεται από
 - γενικευμένες συντεταγμένες $q_i(t)$
 - γενικευμένες ταχύτητες $\dot{q}_i(t) = \frac{dq_i(t)}{dt}$
- Στη γενική περίπτωση η κινητική και δυναμική ενέργεια του συστήματος είναι συνάρτηση των q, \dot{q}
- Το σύστημα λέγεται διατηρητικό όταν το έργο για κίνηση μεταξύ δύο σημείων είναι ανεξάρτητο από τη διαδρομή και εξαρτάται μόνο από το αρχικό και τελικό σημείο, η δε κίνηση είναι αντιστρεπτή στο χρόνο.
- Στο σύστημα μπορεί να κινείται κάτω από περιορισμούς
 - Ολονομικοί: εκφράζονται ως $f(q_1, q_2, \dots, t) = 0$
 - Μη ολονομικοί: εκφράζονται σαν ανισότητες ή περιέχουν και τις ταχύτητες \dot{q}_i
- Στην περίπτωση ατομικών συστημάτων
 - η κινητική ενέργεια εξαρτάται μόνο από τις ταχύτητες $K = K(\dot{q})$
 - η δυναμική ενέργεια εξαρτάται μόνο από τις συντεταγμένες $U = U(q)$

Φορμαλισμός Lagrange

Η συνάρτηση Lagrange ορίζεται ως:

$$L(q_1, q_2, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n, t) = K - U$$

↑ Κινητική ενέργεια ↑ Δυναμική ενέργεια

Εξισώσεις κίνησης Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

n διαφορικές εξισώσεις 2^{ης} τάξης

Αρχή ελάχιστης δράσης του Hamilton

Η κίνηση του συστήματος από το χρόνο t_1 έως το χρόνο t_2 είναι τέτοια ώστε το ολοκλήρωμα δράσης να έχει ένα στάσιμο σημείο

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt$$



Joseph-Louis Lagrange 1736-1813

Φορμαλισμός Hamilton

Ορίζουμε τη γενικευμένη ορμή: $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$

Η συνάρτηση Hamilton ορίζεται ως:

$$H(q_1, q_2, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n, t) = \sum_i \dot{q}_i p_i - L(q, \dot{q}, t)$$

Για συντηρητικά συστήματα με

$$U = U(q_i) \quad K = K(\dot{q}_i^2)$$

προκύπτει ότι η συνάρτηση Hamilton είναι το άθροισμα κινητικής και δυναμικής ενέργειας, δηλαδή η ολική ενέργεια του συστήματος

$$H = K + U$$

Εφαρμόζοντας την αρχή της ελάχιστης δράσης παίρνουμε τις εξισώσεις κίνησης

Εξισώσεις κίνησης Hamilton

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

2n διαφορικές εξισώσεις πρώτης τάξης



William Rowan Hamilton 1805-1865

Χώρος φάσεων

Το κλασικό σύστημα N ατόμων στη θεώρηση Hamilton περιγράφεται από

3N γενικευμένες συντεταγμένες

$$q^{3N} = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})$$

Συνηθέστερη επιλογή είναι τα διανύσματα θέσης του κάθε ατόμου σε καρτεσιανές συντεταγμένες

$$r^{3N} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

3N γενικευμένες ορμές

$$p^{3N} = (p_1, p_2, \dots, p_{3N})$$

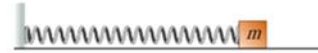
Ο χώρος των 6N διαστάσεων που αποτελείται από τα διανύσματα συντεταγμένων και ορμών μαζί ονομάζεται

Χώρος φάσεων

$$\Gamma^{6N} = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N})$$

Καθώς το σύστημα εξελίσσεται στο χρόνο το διάνυσμα Γ διαγράφει μια τροχιά στο χώρο των φάσεων.

Παράδειγμα – Αρμονικός ταλαντωτής



Επιλέγουμε ως συντεταγμένες x \dot{x}

Κινητική ενέργεια Δυναμική ενέργεια

$$K = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 \quad U = \frac{1}{2} k x^2$$

Φορμαλισμός Lagrange

Συνάρτηση Lagrange Εξίσωση Lagrange

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} k x^2 \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i} = m \dot{x} \quad \frac{\partial L}{\partial x_i} = -kx$$

Εξίσωση κίνησης Lagrange

$$m\ddot{x} + kx = 0$$

Φορμαλισμός Hamilton

Ορμή

$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m \dot{x}$$

Συνάρτηση Hamilton

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2 = E$$

Εξισώσεις κίνησης Hamilton

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -kx$$

Παράδειγμα – Αρμονικός ταλαντωτής

Αναλυτική λύση

$$x(t) = A \sin(\omega t + \delta)$$

$$p(t) = A \omega m \cos(\omega t + \delta)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{Συχνότητα ταλάντωσης}$$

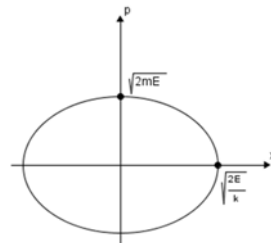
$$A = \sqrt{\frac{2E}{k}} \quad \text{Πλάτος ταλάντωσης}$$

$$\delta \quad \text{Φάση (αρχή του χρόνου)}$$

Χώρος φάσεων του αρμονικού ταλαντωτή

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2 = E = \text{σταθ.}$$

$$\frac{p^2}{(\sqrt{2mE})^2} + \frac{x^2}{\left(\sqrt{\frac{2E}{k}}\right)^2} = 1$$



Τιμές μετρούμενων μεγεθών

Η τιμή κάθε μετρούμενου μεγέθους

$$A_{\text{obs}} =$$

λαμβάνεται ως μέση τιμή στο χρόνο

Η μέση τιμή συμβολίζεται με άγκιστρα $\langle \rangle$

$$\langle A \rangle_{\text{time}} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle =$$

Η μέση τιμή του A ορίζεται ως

$$\lim_{t_{\text{obs}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{obs}}} \int_0^{t_{\text{obs}}} A(\Gamma(t)) dt$$

Σε περίπτωση διακριτών χρονικών βημάτων

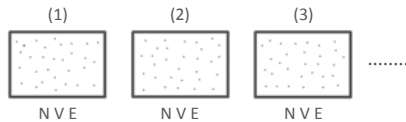
$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{time}} = \frac{1}{\tau_{\text{obs}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{obs}}} A(\Gamma(\tau))$$

Μέση τιμή κινητικής ενέργειας αρμονικού ταλαντωτή

$$\langle K \rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{A^2 \omega^2 m^2}{2m} \langle \cos^2 \omega t \rangle = E \frac{1}{T} \int_0^T \cos^2 \omega t dt = E \frac{\omega}{2\pi} \frac{1}{\omega} \left(\frac{\omega t}{2} + \frac{1}{4} \sin 2\omega t \right) \Big|_0^{2\pi} = \frac{E}{2}$$

Στατιστικό σύνολο (ensemble)

Σύνολο μεγάλου αριθμού παρόμοιων συστημάτων που υπόκεινται στους ίδιους μακροσκοπικούς περιορισμούς αλλά μπορεί να βρίσκονται σε διαφορετική μικροκατάσταση. J.W. Gibbs



Κάθε σύστημα χαρακτηρίζεται από ένα διάνυσμα $\Gamma(t)$ που διαγράφει τροχιά στο χώρο των φάσεων.

Σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή η πιθανότητα να βρεθεί ένα από τα σημεία του στατιστικού συνόλου μεταξύ Γ και $\Gamma + d\Gamma$ είναι

$$\rho(\Gamma, t)d\Gamma$$

Πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο των φάσεων

$$\rho(\Gamma, t)$$

$$\rho(\Gamma, t)d\Gamma =$$

$$\rho(q, p, t)dpdq =$$

$$\rho(q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n, t) dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n$$



Josiah Willard Gibbs 1839-1903

Εξίσωση Liouville

Καθώς περνάει ο χρόνος τα σημεία του στατιστικού συνόλου κινούνται στο χώρο των φάσεων διαγράφοντας τροχιές. Πως εξελίσσεται το χρόνο η αντίστοιχη πυκνότητα πιθανότητας ρ ;

Διατήρηση της πυκνότητας πιθανότητας

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

Η εξέλιξη στο χρόνο της πυκνότητας πιθανότητας δίνεται από

Εξίσωση Liouville

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + i\hat{L}\rho = 0$$

Τελεστής Liouville

$$i\hat{L} = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right)$$

Η λύση της εξίσωσης Liouville είναι

$$\rho(\Gamma, t) = \rho(\Gamma, 0)e^{-i\hat{L}t}$$

Για μια οποιαδήποτε ιδιότητα A που εξαρτάται από τα σημεία του χώρου των φάσεων ισχύει

$$\frac{\partial A(\Gamma(t))}{\partial t} - i\hat{L}A(\Gamma(t)) = 0$$

με λύση

$$A(\Gamma(t)) = A(\Gamma(0))e^{i\hat{L}t}$$



Joseph Liouville 1809-1882

Εργοδικότητα

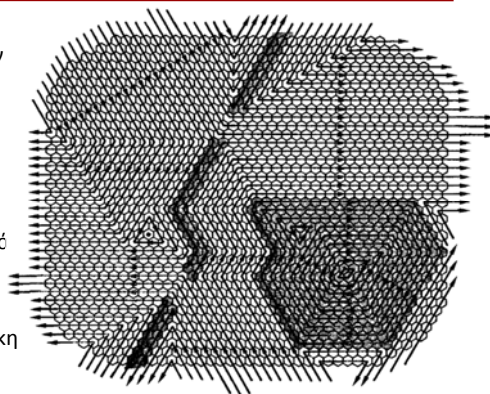
Στην περίπτωση ενός συστήματος σε ισορροπία η πυκνότητα πιθανότητας δεν εξαρτάται από το χρόνο

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Καθώς ένα σύστημα φεύγει από την κατάσταση $\Gamma(\tau)$ και προχωρά στην επόμενη $\Gamma(\tau+1)$ ένα άλλο φτάνει από την κατάσταση $\Gamma(\tau-1)$ για να το αντικαταστήσει.

Η πορεία μοιάζει με μακριά και περίπλοκη γραμμή και μπορεί να υπάρχουν πολλές τέτοιες στο σύνολο.

Αν υπάρχει μία που περνάει από όλα τα σημεία του χώρου των φάσεων όπου $\rho \neq 0$ τότε κάθε σύστημα θα επισκεφθεί τελικά όλα τα σημεία. Το σύστημα τότε ονομάζεται **εργοδικό**.



Σχηματική αναπαράσταση του χώρου των φάσεων. Τα εξαγωνικά κελιά αναπαριστούν τα σημεία $\Gamma(q, p)$. Σε ένα εργοδικό σύστημα όλες οι γραμμές θα ήταν τμήματα μιας μεγάλης τροχιάς. Φαίνονται σκιασμένες μια περιοχή με κυκλική τροχιά και μια φραγμένη περιοχή που οδηγούν σε συμφόρηση.

Computer Simulation of Liquids, M.P. Allen, D.J. Tildesley

Μέσες τιμές σε εργοδικό σύστημα

Σε ένα εργοδικό σύστημα η μέση τιμή μιας ποσότητας A μπορεί να ληφθεί πάνω σε όλα τα μέλη του συνόλου «παγωμένα» σε μια χρονική στιγμή.

$$A_{\text{obs}} = \langle A \rangle_{\text{time}} = \langle A \rangle_{\text{ens}}$$

Με χρήση της πυκνότητας πιθανότητας

$$\langle A \rangle_{\text{ens}} = \langle A | \rho \rangle = \int_{\Gamma} A(\Gamma) \rho(\Gamma)$$

Η πυκνότητας πιθανότητας μπορεί να γραφεί με τη βοήθεια μιας συνάρτησης «βάρους»

$$\rho(\Gamma) = \frac{w(\Gamma)}{Q}$$

Ο παράγοντας κανονικοποίησης είναι η συνάρτηση επιμερισμού

$$Q = \sum_{\Gamma} w(\Gamma)$$

Αντίστοιχα οι μέσες τιμές γράφονται

$$\langle A \rangle_{\text{ens}} = \frac{\sum_{\Gamma} w(\Gamma) A(\Gamma)}{Q}$$

Η σύνδεση με την κλασική θερμοδυναμική γίνεται ορίζοντας το κατάλληλο θερμοδυναμικό δυναμικό

$$\Psi = -\ln Q$$

Συνήθη στατιστικά σύνολα (NVE, NVT)

Μικροκανονικό



Σταθερά:
N Πλήθος ατόμων
V Όγκος
E Ενέργεια

Πυκνότητα πιθανότητας

$$\rho_{NVE} \propto \delta(H(\Gamma) - E)$$

Συνάρτηση επιμερισμού

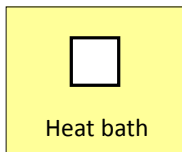
$$Q_{NVE} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int drdp \delta(H(r, p) - E)$$

Θερμοδυναμικό δυναμικό: Εντροπία

$$-\frac{S}{k_B} = -\ln Q_{NVE}$$

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Προηγμένα Υλικά»

Κανονικό ή ισόθερμο



Σταθερά:
N Πλήθος ατόμων
V Όγκος
T Θερμοκρασία

Πυκνότητα πιθανότητας

$$\rho_{NVT} \propto e^{-\frac{H(r,p)}{k_B T}}$$

Συνάρτηση επιμερισμού

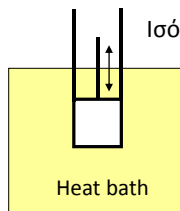
$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int drdp e^{-\frac{H(r,p)}{k_B T}}$$

Θερμοδυναμικό δυναμικό:
Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz

$$\frac{A}{k_B T} = -\ln Q_{NVT}$$

Κλασική ατομική προσομοίωση 17

Συνήθη στατιστικά σύνολα (NPT, μVT)



Ισόθερμο-ισοβαρές

Σταθερά:
N Πλήθος ατόμων
P Πίεση
T Θερμοκρασία

Πυκνότητα πιθανότητας

$$\rho_{NPT} \propto e^{-\frac{(H(r,p)+PV)}{k_B T}}$$

Συνάρτηση επιμερισμού

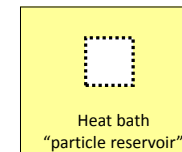
$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int dV \int drdp e^{-\frac{(H(r,p)+PV)}{k_B T}}$$

Θερμοδυναμικό δυναμικό:
Ελεύθερη ενέργεια Gibbs

$$\frac{G}{k_B T} = -\ln Q_{NPT}$$

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Προηγμένα Υλικά»

Μεγάλο κανονικό



Σταθερά:
μ Χημικό δυναμικό
V Όγκος
T Θερμοκρασία

Πυκνότητα πιθανότητας

$$\rho_{\mu VT} \propto e^{-\frac{(H(r,p)-\mu N)}{k_B T}}$$

Συνάρτηση επιμερισμού

$$Q_{\mu VT} = \sum_N \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} \int drdp e^{-\frac{H(r,p)}{k_B T}}$$

Θερμοδυναμικό δυναμικό

$$-\frac{PV}{k_B T} = -\ln Q_{\mu VT}$$

Κλασική ατομική προσομοίωση 18

Θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας - Θερμοκρασία

Γενικευμένο θεώρημα
ισοκατανομής της ενέργειας

$$\left\langle q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T \quad (1)$$

$$\left\langle p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = k_B T \quad (2)$$

Όταν η Χαμιλτονιανή έχει τη μορφή

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q)$$

τότε
$$\frac{\partial H}{\partial p_k} = \frac{p_k}{m_k}$$

Από τη σχέση (2), αθροίζοντας για κάθε βαθμό ελευθερίας και παίρνοντας μέση τιμή:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \right\rangle = 3Nk_B T \rightarrow$$

$$2\langle K \rangle = 3Nk_B T \rightarrow$$

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \langle K \rangle$$

Σε περίπτωση που υπάρχουν περιορισμοί (πχ. στα μήκη δεσμών) πρέπει να αφαιρεθούν από τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος.

$$T = \frac{2}{(3N - N_c)k_B} \langle K \rangle$$

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Προηγμένα Υλικά»

Κλασική ατομική προσομοίωση 19

Πίεση - Θεώρημα Virial

Από το θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας

$$\left\langle q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T \quad (1)$$

Χρησιμοποιώντας διανύσματα θέσης \vec{r}_i ως συντεταγμένες και επειδή

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}$$

$$(1) \rightarrow -\vec{r}_i \vec{F}_i = 3k_B T$$

Αθροίζοντας για όλα τα άτομα και παίρνοντας μέση τιμή

$$-\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i \right\rangle = 3Nk_B T \quad (2)$$

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Προηγμένα Υλικά»

Η δύναμη που ασκείται σε κάθε άτομο αναλύεται σε δύο συνιστώσες

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^{\text{int}} + \vec{F}_i^{\text{wall}}$$

\vec{F}_i^{int} Εξαιτίας αλληλεπίδρασης με άλλα άτομα

\vec{F}_i^{wall} Εξαιτίας των τοιχωμάτων του δοχείου

$$(2) \rightarrow -\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{int}} \right\rangle - \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{wall}} \right\rangle = 3Nk_B T$$

Οι αλληλεπιδράσεις με το τοίχωμα είναι μικρής εμβέλειας και υφίστανται μόνο στα όρια του κουτιού, πχ. για $x=0$ και $x=L_x$



Rudolf Clausius 1822-1888

Κλασική ατομική προσομοίωση 20

Πίεση - Θεώρημα Virial

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{wall}} \right\rangle =$$

$$\left\langle \sum_{i=1}^N (x_i F_{ix}^{\text{wall}} + y_i F_{iy}^{\text{wall}} + z_i F_{iz}^{\text{wall}}) \right\rangle =$$

$$L_x \left\langle \sum_{i=1}^N F_{ix}^{\text{wall}} \right\rangle + L_y \left\langle \sum_{i=1}^N F_{iy}^{\text{wall}} \right\rangle + L_z \left\langle \sum_{i=1}^N F_{iz}^{\text{wall}} \right\rangle =$$

$$L_x (-PL_y L_z) + L_y (-PL_x L_z) + L_z (-PL_x L_y) =$$

$$-3PV$$

$$-\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{int}} \right\rangle + 3PV = 3Nk_B T \rightarrow$$

Πίεση

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{int}} \right\rangle$$

Στην περίπτωση αλληλεπιδράσεων ζευγών:

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{f}_{ij}$$

Λόγω του 3ου νόμου του Νεύτωνα (δράση-αντίδραση):

$$\vec{f}_{ij} = -\vec{f}_{ji}$$

$$\sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i^{\text{int}} = \sum_i \sum_{j \neq i} \vec{r}_i \vec{f}_{ij} =$$

$$\sum_{j>i} \vec{r}_i \vec{f}_{ij} + \sum_{i>j} \vec{r}_i \vec{f}_{ij} =$$

$$\sum_{j>i} \vec{r}_i \vec{f}_{ij} + \sum_{j>i} \vec{r}_j \vec{f}_{ji} =$$

$$\sum_{j>i} \vec{r}_i \vec{f}_{ij} - \sum_{j>i} \vec{r}_j \vec{f}_{ij} =$$

$$\sum_{j>i} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \vec{f}_{ij}$$

Επίλυση των εξισώσεων κίνησης – Αλγόριθμος Verlet

Ανάπτυγμα Taylor της θέσης x σε χρόνο t+δt

$$x(t + \delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 x(t)}{dt^2} \delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 x(t)}{dt^3} \delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (1)$$

Ανάπτυγμα Taylor της θέσης x σε χρόνο t-δt

$$x(t - \delta t) = x(t) - \frac{dx(t)}{dt} \delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 x(t)}{dt^2} \delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 x(t)}{dt^3} \delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (2)$$

$$(1)+(2) \rightarrow x(t + \delta t) = 2x(t) - x(t - \delta t) + \frac{d^2 x(t)}{dt^2} \delta t^2 + O(\delta t^4) \rightarrow$$

Αλγόριθμος Verlet

$$x(t + \delta t) = 2x(t) - x(t - \delta t) + \frac{F(t)}{m} \delta t^2 + O(\delta t^4)$$

Οι ταχύτητες υπολογίζονται από κεντρικές διαφορές

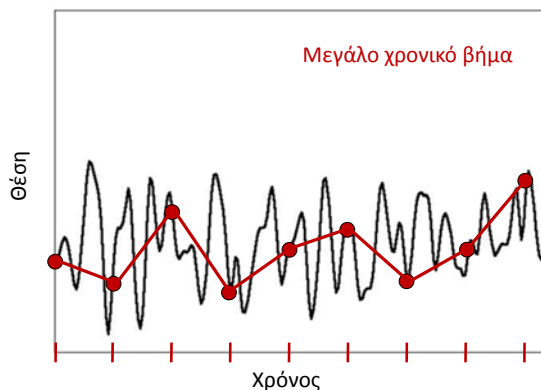
Για το πρώτο βήμα χρησιμοποιούμε

$$v(t) = \frac{x(t + \delta t) - x(t - \delta t)}{2\delta t} \quad x(\delta t) = x(0) + v(0)\delta t + \frac{1}{2} \frac{F(0)}{m} \delta t^2 + O(\delta t^3)$$



Loup Verlet 1931-

Επιλογή χρονικού βήματος

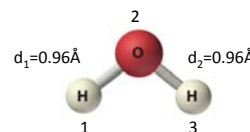


- Χρειαζόμαστε $\approx 30-50$ σημεία σε κάθε περίοδο για να περιγράψουμε σωστά την κίνηση.
- Τα μέταλλα έχουν μέγιστες συχνότητες φωνονίων $\approx 10\text{THz}$. Το χρονικό βήμα που προκύπτει είναι $\approx 2\text{fs}$.
- Σε οργανικά μόρια η συχνότητα δόνησης του δεσμού C-H είναι $\approx 90\text{THz}$. Το χρονικό βήμα που προκύπτει είναι $\approx 0.2\text{fs}$. Για μια τροχιά 1ns χρειαζόμαστε 5×10^6 επαναλήψεις.

Περιορισμοί

Σε περιπτώσεις οργανικών μορίων είναι επιθυμητό να θεωρήσουμε σταθερή την απόσταση των υδρογόνων από τα πιο βαριά άτομα έτσι ώστε εξαλείψουμε τις υψηλές συχνότητες δόνησης και να χρησιμοποιήσουμε μεγαλύτερο χρονικό βήμα.

Παράδειγμα: Μόριο νερού



Περιορισμοί

$$\sigma_1 = r_{12}^2 - d_1^2 = 0$$

$$\sigma_2 = r_{23}^2 - d_2^2 = 0$$

Γενική μορφή για περιορισμούς δεσμών

$$\sigma_k = (r_{k\alpha} - r_{k\beta})^2 - d_k^2 = 0 \quad k = 1 \dots M$$

Άλλες μορφές ολονομικών περιορισμών είναι επίσης δυνατές.

Εξισώσεις κίνησης Lagrange με περιορισμούς

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = g_i$$

$$g_i = - \sum_{a=1}^M \lambda_a \frac{\partial \sigma_a}{\partial r_i} \quad \text{Δύναμη εξαιτίας των περιορισμών}$$

$$m_i \ddot{r}_i = F_i + g_i \quad \text{Εξισώσεις κίνησης δεύτερης τάξης}$$

Σύστημα N διαφορικών και M αλγεβρικών εξισώσεων με άγνωστα τα r_i και λ_i

Χρησιμοποιούμε τον αλγόριθμο Verlet για να λύσουμε τις διαφορικές εξισώσεις και επαναληπτικές αριθμητικές μεθόδους για τα λ_i

Επίλυση των περιορισμών

Υπολογισμός της μη διορθωμένης θέσης r'_i (παραβιάζει τους περιορισμούς) $r'_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_i} F_i(t)$

Η νέα θέση με τους περιορισμούς είναι $r_i(t + \delta t) = r'_i(t + \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_i} \sum_k \lambda_k \frac{\partial \sigma_k}{\partial r_i}$

Για να ικανοποιούνται οι περιορισμοί $\sigma_k(t + \delta t) = 0$

Αντικαθιστούμε από τον αλγόριθμο Verlet $|r_{k\alpha}(t + \delta t) - r_{k\beta}(t + \delta t)|^2 - d_k^2 = 0 \rightarrow$

$$\left| r'_{k\alpha}(t + \delta t) - r'_{k\beta}(t + \delta t) + \delta t^2 \sum_{j=1}^M \lambda_j \left(\frac{1}{m_{j\alpha}} \frac{\partial \sigma_j}{\partial r_{k\alpha}} - \frac{1}{m_{j\beta}} \frac{\partial \sigma_j}{\partial r_{k\beta}} \right) \right|^2 - d_{ij} = 0$$

Σύστημα M μη γραμμικών εξισώσεων. Λύνεται επαναληπτικά με τη μέθοδο Newton-Raphson:

$$\lambda^{(m+1)} = \lambda^{(m)} - \mathbf{J}^{-1} \boldsymbol{\sigma}(t + \delta t)$$

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_2} & \dots & \frac{\partial \sigma_1}{\partial \lambda_n} \\ \frac{\partial \sigma_2}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial \sigma_2}{\partial \lambda_2} & \dots & \frac{\partial \sigma_2}{\partial \lambda_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \sigma_M}{\partial \lambda_1} & \frac{\partial \sigma_M}{\partial \lambda_2} & \dots & \frac{\partial \sigma_M}{\partial \lambda_n} \end{pmatrix}$$

Αλγόριθμος SHAKE

Ryckaert J-P, Ciccotti G Berendsen HJC, *Journal of Computational Physics* **23** (1977) 327-341.

Στον αλγόριθμο SHAKE κάθε περιορισμός λύνεται μόνος του, υποθέτοντας ότι ο πίνακας J έχει τα κυρίαρχα στοιχεία του στη διαγώνιο.

Επανάληψη Gauss-Seidel για k=1...M

$$\lambda_k \leftarrow \frac{\sigma_k(t)}{\frac{\partial \sigma_k(t)}{\partial \lambda_k}}$$

$$r_{k\alpha} \leftarrow r_{k\alpha} + \lambda_k \frac{\partial \sigma_k(t)}{\partial r_{k\alpha}}$$

$$r_{k\beta} \leftarrow r_{k\beta} + \lambda_k \frac{\partial \sigma_k(t)}{\partial r_{k\beta}}$$

Η ικανοποίηση ενός περιορισμού μπορεί να παραβιάζει κάποιον άλλο, οπότε η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου ικανοποιηθούν όλοι οι περιορισμοί σε μια δεδομένη ακρίβεια.

Το κόστος κάθε επανάληψης είναι O(M) και οι επαναλήψεις συγκλίνουν γραμμικά.

Μοριακή Δυναμική στο ισόθερμο σύνολο

Η θερμοκρασία δίνεται από $T = \frac{2}{3Nk_B} \langle K \rangle$

Βασικές κατηγορίες μεθόδων

- Μέθοδοι επαναπροσδιορισμού των ταχυτήτων.

$$v^{new} = v^{old} \sqrt{\frac{T_{eq}}{T}}$$

- Μέθοδοι εκτεταμένων συστημάτων
 - Θερμοστάτης Nose
 - Θερμοστάτης Nose-Hoover

Μέθοδοι εκτεταμένων συστημάτων

- Προστίθεται ένας επιπλέον βαθμός ελευθερίας στο σύστημα. Το πραγματικό σύστημα μπορεί να ανταλλάξει ενέργεια με την επιπλέον μεταβλητή διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή.
- Ο νέος βαθμός ελευθερίας έχει «συντεταγμένη», «ταχύτητα» και «μάζα».
- Επίσης έχει «κινητική» και «δυναμική» ενέργεια. Με κατάλληλη επιλογή αυτών των συναρτήσεων η πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο των φάσεων υπακούει το ισόθερμο σύνολο.
- Γράφεται η συνάρτηση Lagrange του συστήματος και συνάγονται οι εξισώσεις κίνησης. Η Χαμιλτονιανή δεν έχει πλέον την έννοια της ολικής ενέργειας του αρχικού συστήματος.
- Οι εξισώσεις κίνησης επιλύονται αριθμητικά όχι μόνο για τις θέσεις αλλά και για τον πρόσθετο βαθμό ελευθερίας.

Θερμοστάτης Nose-Hoover

Σκοπός: Η δημιουργία τροχιάς στο χώρο των φάσεων με την πυκνότητα πιθανότητας ρ_{NVT} του ισόθερμου στατιστικού συνόλου

Hoover W.G, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 1695
Martyna GJ, Klein ML, Tuckerman M, *J Chem Phys* **97** (1992) 2635

Εξισώσεις κίνησης θερμοστάτη Nose-Hoover

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad \dot{p}_\eta = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - NkT$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial V(\mathbf{q})}{\partial q_i} - p_i \frac{p_\eta}{Q} \quad \dot{\eta} = \frac{p_\eta}{Q}$$

Στις εξισώσεις κίνησης υπεισέρχονται:

- η νέα μεταβλητή του εκτεταμένου συστήματος
- p_η η αντίστοιχη «ορμή»
- Q αδρανειακός παράγοντας («μάζα»)

Διατηρούμενη προσότητα

$$H' = H(p, q) + \frac{p_\eta^2}{2Q} + 3Nk_B T \eta$$

Πως επιλέγουμε τη «μάζα» Q

Μικρό Q: Ισχυρή σύζευξη του θερμοστάτη με το σύστημα. Μπορεί να παρατηρηθούν υψίσυχνες ταλαντώσεις της θερμοκρασίας.

Μεγάλο Q: Ο θερμοστάτης δημιουργεί το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο.

Προτεινόμενη επιλογή: $Q = XK_B T_{eq} \tau$ όπου τ είναι η χαρακτηριστική χρονική κλίμακα κινήσεων στο σύστημα.

Εμπειρικός κανόνας: το τ επιλέγεται 20-40 φορές μικρότερο από τη μικρότερη περίοδο στο σύστημα.

Tuckerman ME, Parrinello MJ, *Chem. Phys.* **101** (1994) 1302.

Βαροστάτες

Σκοπός: Η δημιουργία τροχιάς στο χώρο των φάσεων με την πυκνότητα πιθανότητας ρ_{NPT} του ισόθερμου-ισοβαρούς στατιστικού συνόλου .

Martyna GJ, Tobias D J, Klein ML, J. Chem. Phys. **101** (1994) 4177.

Εξισώσεις κίνησης

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \left(1 + \frac{1}{N}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i - \frac{p_\eta}{Q} \mathbf{p}_i \\ \dot{V} &= \frac{dV p_\epsilon}{W} \\ \dot{p}_\epsilon &= dV(P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \frac{p_\eta}{Q} p_\epsilon \\ \dot{\eta} &= \frac{p_\eta}{Q} \\ \dot{p}_\eta &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{W} - (dN + 1)kT\end{aligned}$$

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Προηγμένα Υλικά»

Στις εξισώσεις κίνησης υπεισέρχονται:

- η, V Νέες μεταβλητές του εκτεταμένου συστήματος.
- p_η, p_ϵ Οι αντίστοιχες «ορμές».
- W Αδραμειακός παράγοντας βαροστάτη.
- Q Αδραμειακός παράγοντας θερμοστάτη.

Διατηρούμενη ποσότητα

$$\begin{aligned}H' &= H(r, p) + \frac{p_\eta^2}{2Q} + (3N + 1)k_B T \eta \\ &\quad + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + PV\end{aligned}$$



Shuichi Nose 1951-2005



William Graham Hoover 1936-